

[JP10-158331, A]

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a sugar content polymer and its manufacture approach, and an active oxygen generating agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is reported that the macromolecule of the sugar base is obtained by carrying out the polymerization of the sucrose acrylate monomer as a sugar content polymer until now [Macromolecules, vol.24, p3462-3463 (1991)]. In such a sugar content polymer, since the spacer part between sugar and a principal chain (-OCO-) is short, it becomes difficult to make the function of sugar original fully discover. On the other hand, reducing sugar have an active oxygen generation operation, and it is reported until now that inactivation of the virus is carried out by the active oxygen generated from the reducing sugar [a protein nucleic-acid enzyme, 33, 3116-3126 (1988)]. Furthermore, as a sugar content polymer which has branching (side chain) of the reducing sugar which generate active oxygen, the synthetic macromolecule combined with the polystyrene principal chain through the spacer is reported to the 3rd place of a glucose, and it is reported that the active oxygen generation operation moreover becomes high rather than the original monomer by macromolecule-izing [synthetic organic chemistry 42,523-535 (1984)]. However, in such a sugar content polymer, since chemosynthesis of 1, 2, -4, and the 6-diisopropylidene glucose is used and carried out to the raw material, only a glucose derivative can also compound the 3rd place also of the deer of a permutation. Therefore, the polymer which has branching of reducing sugars other than a glucose is not obtained. Moreover, since a principal chain is also polystyrene, it does not have biodegradability. It is known that the active oxygen generation ability of a glucose is low also in reducing sugar. Therefore, it is expected by [ of the amount of macromolecules which has branching of the strong sugar of active oxygen generation ability compared with a glucose ] carrying out polymer composition that the active oxygen generation ability can fully be demonstrated further.

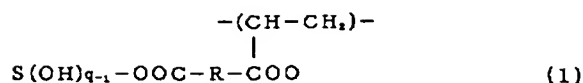
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it the technical problem to offer the active oxygen generating agent which consists of a sugar content polymer, and the manufacture approach and reducing-sugar content polymer of the structure which sugar residue combined through at least three chains to polyvinyl alcohol.

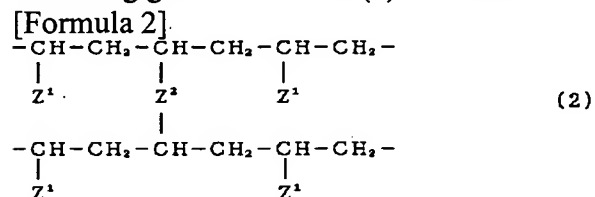
[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. That is, according to this invention, it is the following general formula (1).

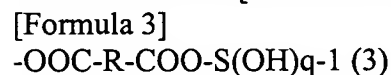
[Formula 1]



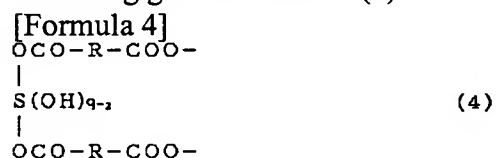
The sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (S(OH) q-1 shows among a formula the univalent sugar residue excluding one hydroxyl group from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is offered. Moreover, according to this invention, in said sugar content polymer, the sugar content polymer which has the connection structure expressed with the following general formula (2) in the molecule is offered.



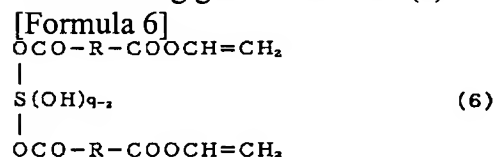
The inside of the [aforementioned type and Z1 are the following general formula (3).



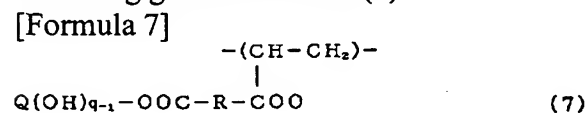
The radical expressed with (S(OH) q-1 shows among a formula the univalent sugar residue excluding one hydroxyl group from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is shown, and Z2 is the following general formula (4).



(S(OH) q-2 show among a formula the divalent sugar residue excluding two hydroxyl groups from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) According to this invention, the manufacture approach of said sugar content polymer is offered further. According to [ further again ] this invention, it is the following general formula (6).



The manufacture approach of said sugar content polymer which adds the polymerization nature sugar ester express with (S(OH) q-2 show among a formula the divalent sugar residue excluded two hydroxyl groups from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combine with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group), and is characterize by carry out a copolymerization reaction is offer. According to [ further again ] this invention, it is the following general formula (7).



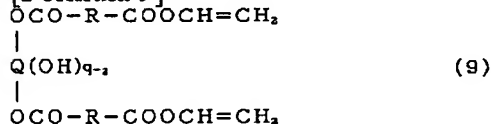
It sets to the approach of manufacturing the sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (Q(OH) q-1 shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group), and is the following general formula (8).

[Formula 8]



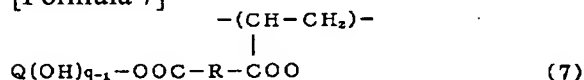
the manufacture approach of the sugar content polymer characterize by carry out the polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester express with (Q(OH) q-1 show among a formula the univalent reducing sugar residue excluded one hydroxyl group from the reducing sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the reducing sugar frame Q and it, and R show an alkylene group) under existence of divalent iron salt and a hydrogen peroxide or existence of only a hydrogen peroxide be offer. According to [ further again ] this invention, it is the following general formula (9).

[Formula 9]



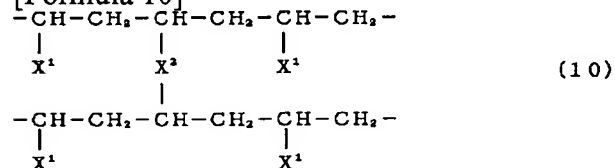
the manufacture approach of said sugar content polymer which add the polymerization nature sugar ester express with (Q(OH) q-2 show among a formula the divalent reducing sugar residue excluded two hydroxyl groups from the reducing sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the reducing sugar frame Q and it, and R show an alkylene group), and be characterize by carry out a copolymerization reaction be offer. According to [ further again ] this invention, it is the following general formula (7).

[Formula 7]



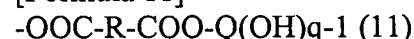
The active oxygen generating agent which consists of a sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (Q(OH) q-1 shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group) is offered. According to this invention, the active oxygen generating agent which consists of said sugar content polymer which has the connection structure expressed with the following general formula (10) in the molecule is offered further again.

[Formula 10]



The inside of the [aforementioned type and X1 are the following general formula (11).

[Formula 11]



The radical expressed with (Q(OH) q-1 shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is shown, and X2 is the following general formula (12).

[Formula 12]



the radical expressed with (Q(OH) q-2 show among a formula the divalent reducing-sugar residue excluding two hydroxyl groups from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group) is shown -- ]

[0005]

[Embodiment of the Invention] The natural sugar and the synthetic sugar of a monosaccharide, oligosaccharide, a polysaccharide, and a polysaccharide, such as a hydrolysis product, are included by the sugar compound used by this invention. These sugar compounds can be expressed with the following general formula (13).

[Formula 13]

S(OH)<sub>q</sub> (13)

(S shows a sugar frame among a formula and q shows the number of the hydroxyl groups combined with it)

A glucose, a fructose, a mannose, a galactose, etc. are mentioned as a monosaccharide. A sucrose, a maltose, a cellobiose, a lactose, a raffinose, etc. are mentioned as oligosaccharide. As a polysaccharide, starch, a cellulose, a chitin, chitosan, a mannan, a pullulan, curdlan, etc. are mentioned. As hydrolyzate of a polysaccharide, the hydrolyzate of said polysaccharide hydrolyzed from the enzyme or the acid is mentioned. Moreover, a sugar compound may be an esterification object with the higher fatty acid of carbon numbers 8-22.

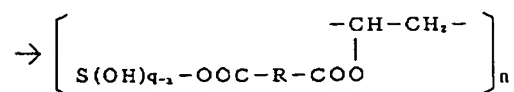
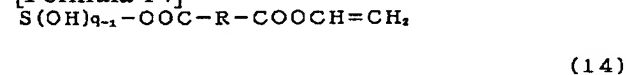
[0006] In order to manufacture the sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with said general formula (1) by this invention, it is the following general formula (5).

[Formula 5]

S(OH)<sub>q-1</sub>-OOC-R-COOCH=CH<sub>2</sub> (5)

The polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester expressed with (S(OH) q-1 shows among a formula the univalent sugar residue excluding one hydroxyl group from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is carried out under existence of a polymerization initiator. The reaction formula in this case is expressed with a degree type.

[Formula 14]



(S, q, and R have the same semantics as the above among a formula, and n shows average degree of polymerization)

[0007] As a polymerization initiator, a redox polymerization initiator besides organic peroxide or

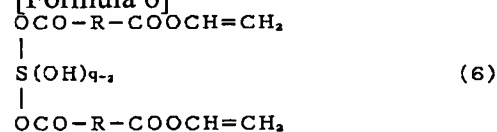
an azo compound, especially a Fenton's reagent can be used. In the case of this invention, it can use a hydrogen-peroxide independent as a polymerization initiator. As said organic peroxide and azo compound, thing of common use, for example, benzoyl peroxide, 2, and 2'-azo-isobutyro-dinitrile etc. is used for the polymerization of a vinyl compound. The 0.01-2Eq per 1Eq of polymerization nature sugar ester of the amount used is 0.1-1Eq preferably. When performing a polymerization reaction, using organic peroxide and an azo compound as a polymerization initiator, 0-200 degrees C of the reaction temperature are 30-60 degrees C preferably. Moreover, the polymerization reaction can be carried out under existence of a reaction solvent, and polar organic solvents, such as dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and dioxane, are used as the reaction solvent, for example. When using a reaction solvent, the polymerization nature sugar ester concentration in a reaction solvent is 20 - 50 % of the weight preferably one to 90% of the weight.

[0008] A redox polymerization initiator consists of combination of a peroxide and a reducing agent. As a peroxide, a hydrogen peroxide, a benzoyl peroxide, cumene hydronalium bell oxide, etc. are mentioned. As a reducing agent, divalent iron salt, chromium ion and sulfites (ferric chloride, iron sulfate, etc.), a hydroxylamine, a hydrazine, etc. are mentioned. In a redox system polymerization initiator, the amount of the peroxide used is 0.0005 - 0.005 % of the weight preferably 0.0001 to 001% of the weight to polymerization nature sugar ester, and the amount of the reducing agent used is 0.05 - 0.5 % of the weight preferably 0.01 to 1% of the weight to polymerization nature sugar ester. When carrying out a polymerization reaction using a redox system polymerization initiator, 0-100 degrees C of the reaction temperature are 10-40 degrees C preferably. Moreover, the polymerization reaction in this case can be performed under existence of a reaction solvent, and water, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a water content organic solvent, etc. are mentioned as that reaction solvent, for example. The polymerization nature sugar ester concentration in a reaction solvent is 10 - 40 % of the weight preferably one to 90% of the weight. In this invention, a Fenton's reagent or a hydrogen peroxide can be preferably used as a polymerization initiator. Number average molecular weight can obtain 20,000 or more high molecular weight sugar content polymers, without using a special connection agent, in using such a polymerization initiator.

[0009] the polymer obtained as mentioned above -- a parenchyma top -- a line -- it has structure, the number average molecular weight is usually 2000 or more 1000 or more, and the upper limit is 1 million to about 2 million. This sugar content polymer has the outstanding biodegradability while it is rich in a hydrophilic property. When carrying out the polymerization of said polymerization nature sugar ester, if needed, optimum dose addition can be carried out and copolymerization of other co-reactants can be carried out. As such a co-reactant, they are a methyl acrylate, a methyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, and 2-methylene, for example. - 1, 3, and 6-trio KISOKAN etc. is mentioned.

[0010] In this invention, it faces carrying out the polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester of said general formula (5), and the polymerization nature sugar ester expressed with the following general formula (6) can be added, and a copolymerization reaction can be carried out.

[Formula 6]



(S, q, and R have the same semantics as the above among a formula)

0.05-10 mols per 100 mols of polymerization nature sugar ester of said general formula (5) usually contained in the polymer obtained of reaction rates of the polymerization nature sugar ester expressed with said general formula (6) are 0.1-4 mols in rate preferably. When the rate of the polymerization nature sugar ester of said general formula (6) comes to exceed said range, the polymer obtained shows hard gel. Thus, the polymer obtained has the connection structure of said general formula (2), and macromolecule quantification is carried out and it has the melting out temperature and mechanical strength which were raised.

[0011] The polymerization nature sugar ester expressed with said general formula (5) and (6) is the following general formula (14).

[Formula 13]

$S(OH)_q$  (13)

It is [ the sugar compound expressed with (S shows a sugar frame among a formula and q shows the number of the hydroxyl groups combined with it), and ] the following general formula (15).

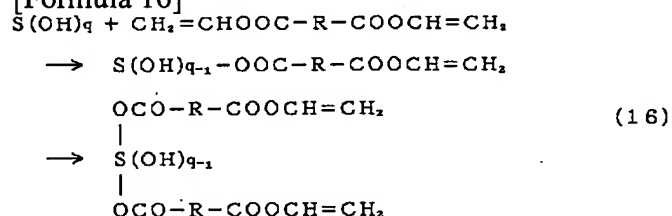
[Formula 15]

$CH_2=CHOOC-R-COOCH=CH_2$  (15)

It can manufacture by making the aliphatic series dicarboxylic acid divinyl ester expressed with (R shows an alkylene group among a formula) react under existence of hydrolase. said general formula (15) -- setting -- as alkylene group R -- a with a carbon numbers of one or more alkylene group -- the alkylene group of carbon numbers 2-8 is mentioned preferably. As aliphatic series dicarboxylic acid divinyl ester, what is guided from aliphatic series dicarboxylic acid, such as a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, nonane dicarboxylic acid, and dodecane dicarboxylic acid, can be mentioned. As hydrolase used at said reaction, various proteases, such as a well-known thing, for example, the protease of the Streptomyces origin, and a protease of the Bacillus origin, can be mentioned conventionally. An enzyme that it is desirable it being powdered and using as for an enzyme and liquefied is good to use, after making it the shape of powder with freeze drying.

[0012] In order to manufacture the aforementioned polymerization nature sugar ester preferably, a sugar compound and aliphatic series dicarboxylic acid divinyl ester are made to react under existence of an enzyme into a reaction solvent. The reaction in this case is expressed with a degree type.

[Formula 16]



Said reaction is preferably performed at 30-50 degrees C the temperature of 30-70 degrees C. The thing of arbitration can be used, if compatibility is shown to a reaction raw material as a reaction solvent and the shape of liquid is shown under a reaction condition. As such a thing, organic solvents, such as dimethylformamide, a pyridine, and dimethyl sulfoxide, are mentioned, for example. The concentration of the sugar compound in a reaction solvent is 2 - 10 % of the weight preferably one to 20% of the weight. 1-20Eq per 1Eq of sugar compounds of operating rates of aliphatic series dicarboxylic acid divinyl ester is 2-10Eq preferably. Moreover, the operating rate of hydrolase is 0.1 - 1 % of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight to a

reaction solvent. the hydroxyl group which usually combines with 6 place carbon of a HEKISO pyranose nucleus the location of the hydroxyl group of the sugar compound to which aliphatic series dicarboxylic acid divinyl ester reacts to a sugar compound -- or it is the hydroxyl group of a HEKISO furanose nucleus combined with carbon the 1st place.

[0013] The from active hydrogen nature agent of this invention consists of a polymer containing the reducing sugar which have the connection structure expressed with said general formula (10) in the polymer containing the reducing sugar which have the repetitive construct unit expressed with said general formula (7), or its molecule. When manufacturing the polymer containing said reducing sugar, as the polymerization initiator, the Fenton's reagent which consists of a redox system polymerization initiator, especially divalent iron salt and a hydrogen peroxide can be used, and only a hydrogen peroxide can be used preferably. As reducing sugar in said reducing-sugar content polymer, oligosaccharide, such as a maltose besides various monosaccharides, such as glucose, fructose, a mannose, and a galactose, a cellobiose, a lactose, and a raffinose, is mentioned. Biodegradability and the safety of the polymer which has branching (side chain) of said reducing sugar which has an active oxygen generating function are high, and its active oxygen generating function of the improves more sharply than the active oxygen generating function by the reducing sugar itself. Moreover, in this polymer, association with sugar and a polymer is an ester bond, and since sugar is emitted to whether you are Sumiya after decomposition, active oxygen developmental potency falls. Furthermore, since a principal chain is polyvinyl alcohol which has biodegradability, said polymer is advantageously applied as an active oxygen generating agent of biodegradability in the field from which a germicidal action and a deodorization operation are expected.

[0014]

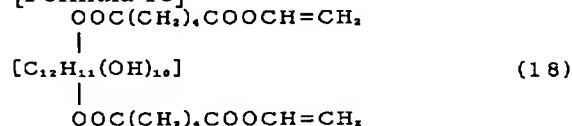
[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

[0015] Example of reference 1 maltose  $[C_{12}H_{22}(OH)_{11}]$  It dissolved in dimethylformamide (DMF) 50ml which fully dried 4.28g and adipic-acid divinyl 19.82g by the molecular sieve (3A), and 250mg (Toyobo make) of alkaline protease of the streptomyces (Streptomyces) group origin was added and suspended. This enzyme reaction liquid was agitated for seven days by 130rpm at 35 degrees C. When the high performance chromatography which makes a mobile phase the aceto nit nitril / water (75:25) for the maltose concentration in this enzyme reaction liquid at an amide column (the TOSOH make, TSKgel Amide-80), and uses a sink and a differential refractometer as a detector by rate-of-flow 1.0 ml/min detected, conversion of 80% or more of maltose was accepted. After removing DMF in enzyme reaction liquid by the rotary evaporator, the load was carried out to the column (bore: 5.0cm, die-length:60cm) filled up with silica gel (the Merck make, Kieselgel 60), it was eluted with the mixed solvent of chloroform/methanol (8:1), the elution fraction was isolated preparatively by the fraction collector, the product was separated, and each polymerization nature sugar ester expressed with the following formula was obtained.

[Formula 17]

$[C_{12}H_{22}(OH)_{10}]-OOC(CH_2)_4COOCH=CH_2$  (17)

[Formula 18]



In the polymerization nature sugar ester of said formula (17), the substituent combined with a

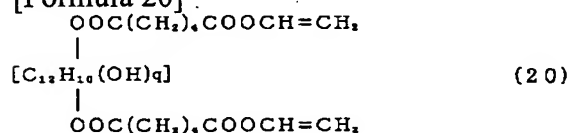
sugar frame was combined with 6'-O- of a maltose, on the other hand, in the polymerization nature sugar ester of said formula (18), the one of two substituents combined with a sugar frame was combined at least with 6'-O- of a maltose, and other one was combined at least with 6-O- of a maltose.

[0016] It dissolved in DMF 50ml which fully dried sucrose  $[C_{12}H_{22}O_{11}(OH)_{11}]$  4.28g and adipic acid divinyl 19.82g by the molecular sieve (3A) like example of reference 2 example 1, and 250mg (product made from Promega) of alkaline protease of the bacillus RIHENIFORMISU (*Bacillus licheniformis*) origin was added and suspended. Henceforth, as a result of performing the same actuation as an example 1, the polymerization nature sugar ester expressed with the following formula was obtained.

[Formula 19]

$[C_{12}H_{21}(OH)_{10}]-OOC(CH_2)_4COOCH=CH_2$  (19)

[Formula 20]



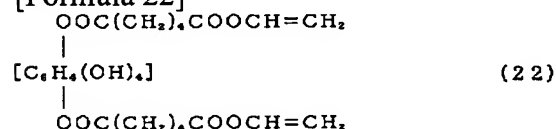
In the polymerization nature sugar ester of said formula (19), the substituent combined with a sugar frame was combined with 1'-O- of a sucrose, on the other hand, in the polymerization nature sugar ester of said formula (20), the one of two substituents combined with a sugar frame was combined at least with 1'-O- of a sucrose, and other one was combined at least with 6-O- of a sucrose.

[0017] In the example 1 of example of reference 3 reference, except having used the glucose  $[C_6H_6(OH)_6]$  instead of the maltose as a sugar compound, it experimented similarly and the polymerization nature sugar ester of the following formula was obtained.

[Formula 21]

$[C_6H_5(OH)_5]-OOC(CH_2)_4COOCH=CH_2$  (21)

[Formula 22]



In the polymerization nature sugar ester of said formula (21), combine at least with 6-O- of a glucose and, on the other hand, the substituent combined with a sugar frame is set to the polymerization nature sugar ester of a formula (22). One of two substituents combined with a sugar frame was combined at least with 6-O- of a glucose, and, as for other one, at least 1-O- of a glucose had combined at least 2-O- at least with 4-O- at least for 3-O-.

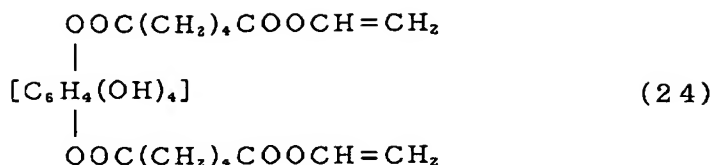
[0018] In the example 1 of example of reference 4 reference, except having used the mannose  $[C_6H_6(OH)_6]$  instead of the maltose as a sugar compound, it experimented similarly and the polymerization nature sugar ester of the following formula was obtained.

[Formula 23]

$[C_6H_5(OH)_5]-OOC(CH_2)_4COOCH=CH_2$  (23)

[Formula 24]





In the polymerization nature sugar ester of said formula (23), combine at least with 6-O- of a mannose and, on the other hand, the substituent combined with a sugar frame is set to the polymerization nature sugar ester of a formula (24). One of two substituents combined with a sugar frame was combined at least with 6-O- of a mannose, and, as for other one, at least 1-O- of a mannose had combined at least 2-O- at least with 4-O- at least for 3-O-.

[0019] The after [ degassing ] sealed tube was dissolved and carried out to dimethylformamide (DMF) 0.5g which distilled 0.5g [ of polymerization nature sugar ester ] (6'-O-adipic-acid vinyl glucose), and azobisisobutironitoriru(2 and 2'-azo-isobutyro-dinitrile)5mg obtained in the example 3 of the example 1 aforementioned reference. This reaction mixture was reacted at 60 degrees C for 24 hours. The product was obtained by dropping reaction mixture the bottom of churning, and into an acetone. This product was melted to DMF1ml and it was again dropped into the acetone, and the product was melted in water, it freeze-dried, and polymer 0.4g was obtained. The average molecular weight of a polymer was measured by GPC analysis. Consequently, it was checked that it is Mw=13600, Mn=4100, and Mw/Mn=3.3. The melting point showed 90-95 degrees C.

[0020] The after [ degassing ] sealed tube was dissolved and carried out to dimethylformamide (DMF) 1g which distilled 0.5g (6'-O-adipic-acid vinyl mannose) of polymerization nature sugar ester obtained in the example 4 of the example 2 aforementioned reference, and azobisisobutironitoriru5mg. This reaction mixture was reacted at 60 degrees C for 24 hours. The product was obtained by dropping reaction mixture the bottom of churning, and into an acetone. This product was melted to DMF1ml and it was again dropped into the acetone, and the product was melted in water, it freeze-dried, and polymer 0.2g was obtained. The average molecular weight of a polymer was measured by GPC analysis. consequently, Mw=5400, Mn=3100, and Mw/Mn= -- it was checked that it is 1 and 74. The melting point showed 90-98 degrees C.

[0021] In example 3 example 1, it experimented similarly except having added polymerization nature sugar ester with two vinyl group content substituents expressed with the formula (22) obtained in the example 3 of reference at a rate of 0.2 mols per 100 mols of 6'-O-adipic-acid vinyl glucoses. In this case, the average molecular weight Mw of the obtained polymer was 27000, Mn is 15000 and it was checked that Mw/Mn is 1.8. The melting point showed 100-110 degrees C.

[0022] In example 4 example 2, it experimented similarly except having added polymerization nature sugar ester with two vinyl group content substituents expressed with the formula (24) obtained in the example 4 of reference at a rate of 0.2 mols per 100 mols of 6'-O-adipic-acid vinyl mannoses. In this case, the average molecular weight Mw of the obtained polymer was 23000, Mn is 12000 and it was checked that Mw/Mn is 1.92. The melting point showed 95-105 degrees C.

[0023] In addition, the analysis conditions of said GPC are as follows.

column: -- TOSOH G5000PWXL + G4000PWXL The +G2500PWXL rate of flow : 1 ml/min

eluate: -- 0.1M Nacl water-solution temperature : 40-degree-C injection rate: -- 500micro

g/100microl detector: -- differential refractometer [0024] The after [ degassing ] sealed tube of example 5 maltose-6-O-vinyl horse mackerel peat 0.4g, and 4micro of hydrogen peroxides 1 and

0.4mg of ferrous sulfates was dissolved and carried out to 2g of distilled water. This reaction mixture was reacted at 25 degrees C for 24 hours. The product was obtained by dropping reaction mixture the bottom of churning, and into an acetone. This product was melted to 1ml of distilled water, and it was again dropped into the acetone, and the product was melted in water, it freeze-dried, and polymer 0.35g was obtained. The molecular weight of a polymer was measured by GPC analysis. Consequently, it was checked that it is  $M_w=52150$ ,  $M_n=24600$ , and  $M_w/M_n=2.1$ . In addition, the analysis conditions of GPC are as follows.

rate of flow :1 ml/min eluate: -- 0.1M NaCl water-solution temperature : 40-degree-C injection rate: -- 500micro g/100microl detector: -- differential refractometer [0025] As a result of dissolving example 6alpha-methyl glucoside-6-0-vinyl horse mackerel peat 0.4g and 4micro of hydrogen peroxides 1, and 0.4mg of ferrous sulfates in 2g of distilled water and performing the same actuation as an example 5 after that,  $M_w=18300$ ,  $M_n=7970$ , and Pori (alpha-methyl glucoside-6-0-vinyl horse mackerel peat) with the molecular weight of  $M_w/M_n=2.4$  were obtained.

[0026] The after [ degassing ] sealed tube of example 7 glucose-6-0-vinyl horse mackerel peat 0.4g, and 4micro of hydrogen peroxides 1 and 0.4mg of ferrous sulfates was dissolved and carried out to 2g of distilled water. Henceforth, as a result of performing the same actuation as an example 5,  $M_w=51700$ ,  $M_n=23080$ , and Pori (glucose-6-0-vinyl horse mackerel peat) with the molecular weight of  $M_w/M_n=2.2$  were obtained. When the reaction was performed for further 48 hours, the reducing terminal of a glucose participated in the polymerization, constructed the bridge, and became gel.

[0027] The active oxygen generation ability of a polymer which has branching of reducing sugar was evaluated. Active oxygen generation ability measured the superoxide to which one electron reduction of the oxygen was carried out with reducing sugar by the approach using a nitroblue tetrazolium (NBT). [-- C. -- becoming blue formazan with the superoxide which added the sugar content polymer or saccharide of 6-28mM to Beauchamp and I. Fridovich, Anal. Biochem., and 44,276-287(1971)], i.e., 0.015m buffer containing NBT of 50mM, and reacted for 40 minutes at 25 degrees C within the glass cell, and NBT generated -- a spectrophotometer -- an increment rate with an absorbance of 560nm -- a time check -- it measured-like and asked for the active oxygen generation rate.

[0028] A superoxide generation rate is shown in Table 1. It was found out by macromolecule-izing a glucose and a maltose that the active oxygen generation rate becomes very high. On the other hand, even if it macromolecule-ized alpha-methyl glucoside which does not have the reducing terminal, active oxygen generation ability showed the low value which is not changeful.

[0029]

[Table 1]

糖類及びポリマー	濃度 (mM)	スーパーオキシド 生成速度 (ABS560nm/min10 <sup>-3</sup> )
グルコース	28	0.025
α-メチルグルコシド	3	0.125
マルトース	6	0.05
ポリ (グリコース - 6 - ビニルアジペート)	9*	2.3
ポリ (α-メチルグルコシド - 6 - ビニルアジペート)	14.5*	0.25
ポリ (マルトース - 6 - ビニルアジペート)	10*	1.65

\* Monomer conversion [0030]

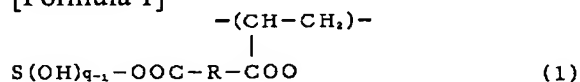
[Effect of the Invention] The sugar content polymer of this invention is a hydrophilic polymer which has the structure which sugar combined through the spacer which consists of dicarboxylic acid to polyvinyl alcohol, and has a function as sugar. The sugar content polymer of this invention is advantageously used in the wrapping field, the food field, a physic field, etc. as a biodegradability polymer. Moreover, the reducing-sugar content polymer of this invention can be used as an active oxygen generating agent.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following general formula (1)

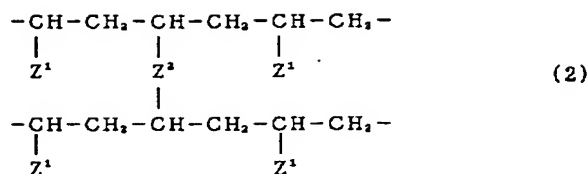
[Formula 1]



It is the sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (S(OH) q-1 shows among a formula the univalent sugar residue excluding one hydroxyl group from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group).

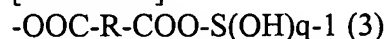
[Claim 2] The sugar content polymer which has the connection structure expressed with the following general formula (2) in the molecule in the sugar content polymer of claim 1.

[Formula 2]



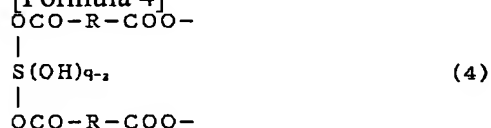
The inside of the [aforementioned type and Z1 are the following general formula (3).

[Formula 3]



The radical expressed with (S(OH) q-1 shows among a formula the univalent sugar residue excluding one hydroxyl group from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is shown, and Z2 is the following general formula (4).

[Formula 4]



the radical expressed with (S(OH) q-2 show among a formula the divalent sugar residue excluding two hydroxyl groups from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is shown -- ]

[Claim 3] S (OH) Claim 1 or 2 sugar content polymers whose q-1 is reducing-sugar residue.

[Claim 4] S(OH) q-1 and S (OH) Sugar content polymer of claim 2 whose q-2 is reducing-sugar residue.

[Claim 5] It sets to the approach of manufacturing the sugar content polymer of claim 1, and is the following general formula (5).

[Formula 5]



it be the manufacture approach of the sugar content polymer characterize by carry out the polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester express with (S(OH) q-1 show among a formula the univalent sugar residue excluded one hydroxyl group from the sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the sugar frame S and it, and R show an alkylene group) under existence of a polymerization initiator.

[Claim 6] It sets to the approach of manufacturing the sugar content polymer of claim 1, and is the following general formula (5).

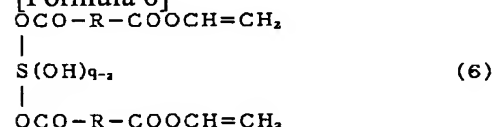
[Formula 5]



it be the manufacture approach of the sugar content polymer characterize by carry out the polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester express with (S(OH) q-1 show among a formula the univalent sugar residue excluded one hydroxyl group from the sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the sugar frame S and it, and R show an alkylene group) under existence of divalent iron salt and a hydrogen peroxide.

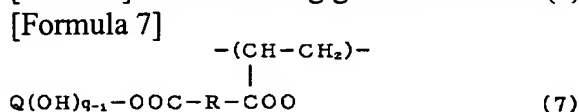
[Claim 7] The following general formula (6)

[Formula 6]



It is the manufacture approach of claim 5 which adds the polymerization nature sugar ester express with (S(OH) q-2 show among a formula the divalent sugar residue excluded two hydroxyl groups from the sugar compound which consists of q hydroxyl groups combine with the sugar frame S and it, and R shows an alkylene group), and is characterize by carry out a copolymerization reaction, or the sugar content polymer of 6.

[Claim 8] The following general formula (7)



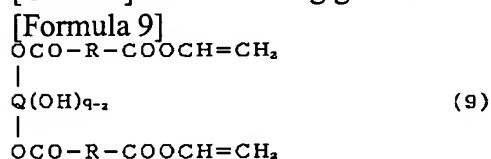
It sets to the approach of manufacturing the sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (Q(OH) q-1 shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group), and is the following general formula (8).

[Formula 8]



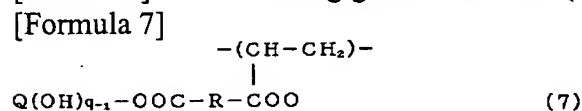
it be the manufacture approach of the sugar content polymer characterize by carry out the polymerization reaction of the polymerization nature sugar ester express with (Q(OH) q-1 show among a formula the univalent reducing sugar residue excluded one hydroxyl group from the reducing sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the reducing sugar frame Q and it, and R show an alkylene group) under existence of divalent iron salt and a hydrogen peroxide or existence of only a hydrogen peroxide.

[Claim 9] The following general formula (9)



it be the manufacture approach of the sugar content polymer of claim 8 which add the polymerization nature sugar ester express with (Q(OH) q-2 show among a formula the divalent reducing sugar residue excluded two hydroxyl groups from the reducing sugar compound which consist of q hydroxyl groups combine with the reducing sugar frame Q and it, and R show an alkylene group), and be characterize by carry out a copolymerization reaction.

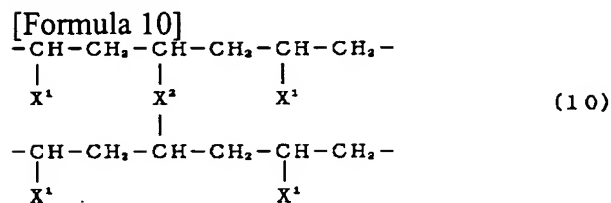
[Claim 10] The following general formula (7)



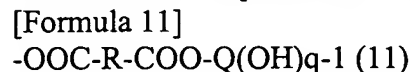
It is the active oxygen generating agent which consists of a sugar content polymer which has the repetitive construct unit expressed with (Q(OH) q-1 shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group).

[Claim 11] The active oxygen generating agent which consists of a sugar content polymer of

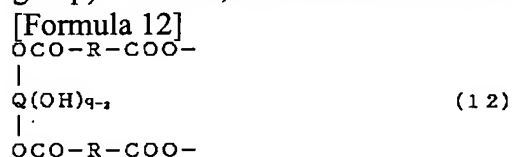
claim 10 which has the connection structure expressed with the following general formula (10) in the molecule.



The inside of the [aforementioned type and X1 are the following general formula (11).



The radical expressed with  $\text{Q}(\text{OH})_{q-1}$  shows among a formula the univalent reducing-sugar residue excluding one hydroxyl group from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame S and it, and R shows an alkylene group) is shown, and X2 is the following general formula (12).



the radical expressed with  $\text{Q}(\text{OH})_{q-2}$  show among a formula the divalent reducing-sugar residue excluding two hydroxyl groups from the reducing-sugar compound which consists of q hydroxyl groups combined with the reducing-sugar frame Q and it, and R shows an alkylene group) is shown -- ]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158331

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 18/14  
4/40

C 0 8 F 18/14  
4/40

審査請求 有 請求項の数11 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-220088

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月31日

(31) 優先権主張番号 特願平8-269376

(32) 優先日 平8(1996) 9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 工業技術院生命工学工業技術研究所長 (外1名)

(71) 出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(74) 上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 北川 優

東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8階 財団法人地球環境産業技術研  
究機構 CO2固定化等プロジェクト室内  
最終頁に続く

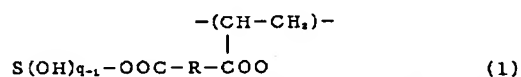
(54) 【発明の名称】 糖含有ポリマー及びその製造方法と活性酸素発生剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリビニルアルコールに対して少なくとも3個の炭素鎖を介して糖残基が結合した構造の糖含有ポリマー及びその製造方法と還元糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】

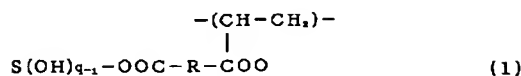


(式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す) で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマー及びその製造方法。前記一般式(1)において、S(OH)<sub>q-1</sub>が1価の還元糖残基を示す還元糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤。

【特許請求の範囲】

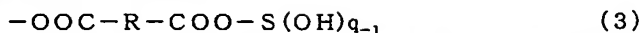
【請求項1】 下記一般式（1）

【化1】



（式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマー。

【請求項2】 請求項1の糖含有ポリマーにおいて、そ



（式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される基を示し、Z<sup>2</sup>は、下記一般式（4）

【化4】



（式中、S(OH)<sub>q-2</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個



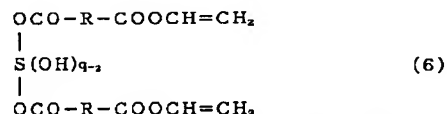
（式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される重合性糖エステルを重合開始剤の存在下で重合反応さ



（式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される重合性糖エステルを2価鉄塩と過酸化水素の存在下で重合反応させることを特徴とする糖含有ポリマーの製造方法。

【請求項7】 下記一般式（6）

【化6】



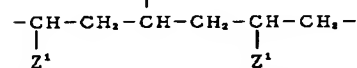
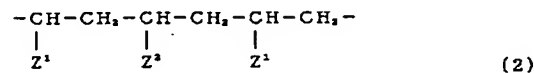
（式中、S(OH)<sub>q-2</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表され



（式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される重合性糖エステルを2価鉄塩と過酸化水素の存在下又は過酸化水素のみの存在下で重合反応させることを特徴とする糖含有ポリマーの製造方法。

の分子中に下記一般式（2）で表される連結構造を有する糖含有ポリマー。

【化2】



（前記式中、Z<sup>1</sup>は、下記一般式（3）

【化3】

（3）  
の水酸基からなる糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される基を示す]

【請求項3】 S(OH)<sub>q-1</sub>が、還元糖残基である請求項1又は2の糖含有ポリマー。

【請求項4】 S(OH)<sub>q-1</sub>及びS(OH)<sub>q-2</sub>が、還元糖残基である請求項2の糖含有ポリマー。

【請求項5】 請求項1の糖含有ポリマーを製造する方法において、下記一般式（5）

【化5】

せることを特徴とする糖含有ポリマーの製造方法。

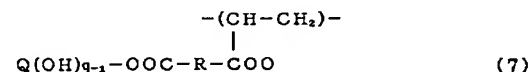
【請求項6】 請求項1の糖含有ポリマーを製造する方法において、下記一般式（5）

【化5】

（5）  
る重合性糖エステルを添加し、共重合反応させることを特徴とする請求項5又は6の糖含有ポリマーの製造方法。

【請求項8】 下記一般式（7）

【化7】



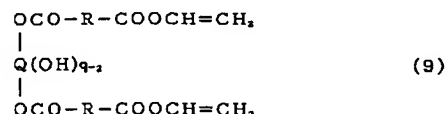
（式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す）で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーを製造する方法において、下記一般式（8）

【化8】



【請求項9】 下記一般式（9）

【化9】

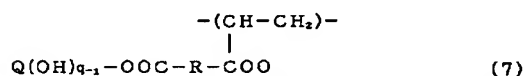




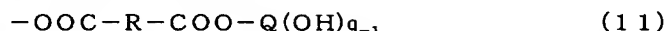
(式中、 $Q(OH)_{q-2}$ は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される重合性糖エステルを添加し、共重合反応させることを特徴とする請求項8の糖含有ポリマーの製造方法。

【請求項10】 下記一般式(7)

【化7】

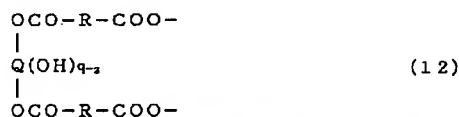


(式中、 $Q(OH)_{q-1}$ は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)



(式中、 $Q(OH)_{q-1}$ は還元糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される基を示し、 $X^2$ は、下記一般式(12)

【化12】



(式中、 $Q(OH)_{q-2}$ は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される基を示す]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は糖含有ポリマー及びその製造方法と活性酸素発生剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでに、糖含有ポリマーとしては、スクロースアクリレートモノマーを重合させることにより糖ベースの高分子が得られることが報告されている

[Macromolecules, vol. 24, p 3462-3463 (1991)]。このような糖含有ポリマーにおいては、糖と主鎖との間のスペーサー部分

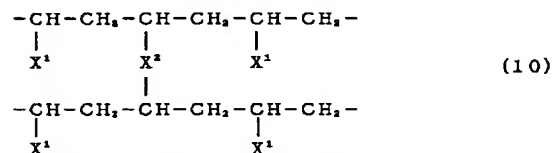
(-OCO-)が短いために、糖本来の機能を十分に発現させることが困難になる。一方、これまでに、還元糖には活性酸素生成作用があり、その還元糖から発生した活性酸素によりウィルスが不活化されることが報告されている[蛋白質核酸酵素、33, 3116-3126

(1988)]。さらに、活性酸素を生成する還元糖の分岐(側鎖)を有する糖含有ポリマーとしては、グルコースの3位にスペーサーを介してポリスチレン主鎖と結合した合成高分子が報告されており、しかも、高分子化することにより元のモノマーよりもその活性酸素生成作用が高くなることが報告されている[有機合成化学4

す)で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤。

【請求項11】 その分子中に下記一般式(10)で表される連結構造を有する請求項10の糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤。

【化10】



(前記式中、 $X^1$ は、下記一般式(11)

【化11】

2, 5 2 3-5 3 5 (1 9 8 4)]。しかし、このような糖含有ポリマーにおいては、1, 2, -4, 6-ジイソプロピリデングルコースを原料に用いて化学合成しているため、3位置換のしかもグルコース誘導体のみしか合成することができない。従って、グルコース以外の還元糖の分岐を有するポリマーは得られていない。また、主鎖もポリスチレンであるため、生分解性を有していない。グルコースは還元糖の中でもその活性酸素生成能は低いことが知られている。従って、グルコースに比べて活性酸素生成能の強い糖の分岐を有する高分子量のポリマー合成することにより、さらにその活性酸素生成能を十分に発揮しうることが期待されている。

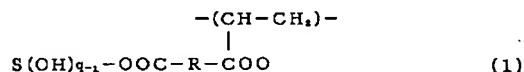
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリビニルアルコールに対して少なくとも3個の炭素鎖を介して糖残基が結合した構造の糖含有ポリマー及びその製造方法と還元糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤を提供することをその課題とする。

【0004】

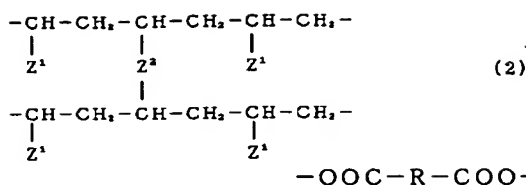
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、下記一般式(1)

【化1】



(式中、 $S(OH)_{q-1}$ は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーが提供される。また、本発明によれば、前記糖含有ポリマーにおいて、その分子中に下記一般式(2)で表される連結構造を有する糖含有ポリマーが提供される。

【化2】



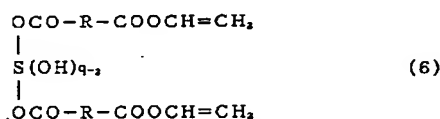
(式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される基を示し、Z<sup>2</sup>は、下記一般式(4)

【化4】



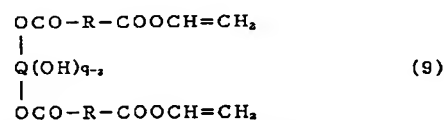
(式中、S(OH)<sub>q-2</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)さらに、本発明によれば、前記糖含有ポリマーの製造方法が提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(6)

【化6】



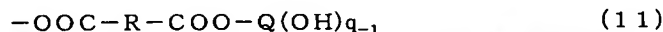
(式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される重合性糖エステルを2価鉄塩と過酸化水素の存在下又は過酸化水素のみの存在下で重合反応させることを特徴とする糖含有ポリマーの製造方法が提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(9)

【化9】



(式中、Q(OH)<sub>q-2</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される重合性糖エステルを添加し、共重合反応させることを特徴とする前記糖含有ポリマーの製造方法が提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(7)

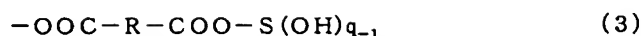
【化7】



(式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を

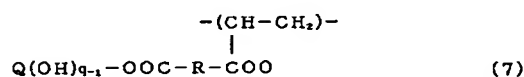
【前記式中、Z<sup>1</sup>は、下記一般式(3)

【化3】



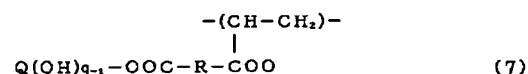
(式中、S(OH)<sub>q-2</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される重合性糖エステルを添加し、共重合反応させることを特徴とする前記糖含有ポリマーの製造方法が提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(7)

【化7】



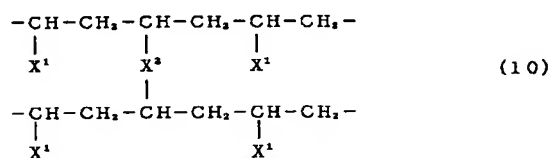
(式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーを製造する方法において、下記一般式(8)

【化8】



(式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤が提供される。さらにまた、本発明によれば、その分子中に下記一般式(10)で表される連結構造を有する前記糖含有ポリマーからなる活性酸素発生剤が提供される。

【化10】



【前記式中、X<sup>1</sup>は、下記一般式(11)

【化11】

除いた1価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される基を示し、X<sup>2</sup>は、下記一般式(12)

【化12】



(式中、Q(OH)<sub>q-1</sub>は還元糖骨格Qとそれに結合するq個の水酸基からなる還元糖化合物から2個の水酸基を除いた2価の還元糖残基を示し、Rはアルキレン基を示



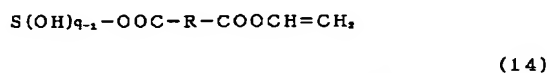
(式中、Sは糖骨格を示し、qはそれに結合する水酸基の数を示す)

単糖としては、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース等が挙げられる。少糖としては、スクロース、マルトース、セロビオース、ラクトース、ラフィノース等が挙げられる。多糖としては、デンプン、セルロース、キチン、キトサン、マンナン、プルラン、カドラン等が挙げられる。多糖の加水分解物としては、



(式中、S(OH)<sub>q-1</sub>は糖骨格Sとそれに結合するq個の水酸基からなる糖化合物から1個の水酸基を除いた1価の糖残基を示し、Rはアルキレン基を示す)で表される重合性糖エステルを重合開始剤の存在下で重合反応させる。この場合の反応式は次式で表される。

【化14】



→  $\left[ \begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{S(OH)}_{q-1}\text{-OOC-R-COO} \end{array} \right]_n$   
(式中、S、q及びRは前記と同じ意味を有し、nは平均重合度を示す)

【0007】重合開始剤としては、有機過酸化物やアゾ化合物の他、レドックス重合開始剤、特にフェントン試薬を用いることができる。本発明の場合、過酸化水素単独でも重合開始剤として用いることができる。前記有機過酸化物やアゾ化合物としては、ビニル化合物の重合に慣用のもの、例えば、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾイソプロピロニトリル等が用いられる。その使用量は、重合性糖エステル1当量あたり、0.01~2当量、好ましくは0.1~1当量である。有機過酸化物やアゾ化合物を重合開始剤として用いて重合反応を行う場合、その反応温度は、0~200℃、好ましくは30~60℃である。また、その重合反応は、反応溶媒の存在下で実施することができ、その反応溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等の極性有機溶剤が用いられる。反応溶媒を用いる場合、反応溶媒中の重合性糖エステル濃度は1~90重量%、好ましくは20~50重量%である。

【0008】レドックス重合開始剤は、過酸化物と還元剤との組合せからなるものである。過酸化物としては、

す)で表される基を示す]

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる糖化合物には、単糖、少糖、多糖及び多糖の加水分解生成物等の天然糖及び合成糖が含まれる。これらの糖化合物は、下記一般式(13)で表すことができる。

【化13】



酵素あるいは酸等で加水分解された前記多糖の加水分解物が挙げられる。また、糖化合物は炭素数8~22の高級脂肪酸とのエステル化物であってもよい。

【0006】本発明による前記一般式(1)で表される繰返し構造単位を有する糖含有ポリマーを製造するには、下記一般式(5)

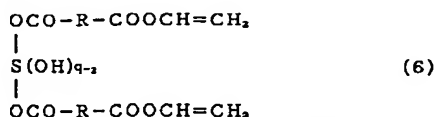
【化5】

過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド等が挙げられる。還元剤としては、2価鉄塩(塩化鉄、硫酸鉄等)や、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等が挙げられる。レドックス系重合開始剤において、その過酸化物の使用量は、重合性糖エステルに対し、0.0001~0.01重量%、好ましくは0.0005~0.005重量%であり、還元剤の使用量は、重合性糖エステルに対し、0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。レドックス系重合開始剤を用いて重合反応する場合、その反応温度は0~100℃、好ましくは10~40℃である。また、この場合の重合反応は反応溶媒の存在下で行うことができ、その反応溶媒としては、例えば、水、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水含有有機溶剤等が挙げられる。反応溶媒中の重合性糖エステル濃度は1~90重量%、好ましくは10~40重量%である。本発明においては、重合開始剤として、フェントン試薬又は過酸化水素を好ましく用いることができる。このような重合開始剤を用いる場合には、特別の連結剤を用いることなく、数平均分子量が2万以上の高分子量糖含有ポリマーを得ることができる。

【0009】前記のように得られるポリマーは、実質上線状構造を有し、その数平均分子量は、1000以上、通常2000以上であり、その上限は100万~200万程度である。この糖含有ポリマーは、親水性に富むとともに、すぐれた生分解性を有する。前記重合性糖エステルを重合する場合、必要に応じ、他の共反応体を適量添加し、共重合させることができる。このような共反応体としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、2-メチレン-1, 3, 6-トリオキソカン等が挙げられる。

【0010】本発明においては、前記一般式(5)の重合性糖エステルを重合反応させるに際し、下記一般式(6)で表される重合性糖エステルを添加し、共重合反応させることができる。

【化6】



(式中、S、q及びRは前記と同じ意味を有する)

前記一般式(6)で表される重合性糖エステルの反応割



(式中、Sは糖骨格を示し、qはそれに結合する水酸基数を示す)で表わされる糖化合物と、下記一般式(1



(式中、Rはアルキレン基を示す)で表わされる脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルとを加水分解酵素の存在下で反応させることによって製造することができる。前記一般式(15)において、そのアルキレン基Rとしては、炭素数1以上のアルキレン基、好ましくは炭素数2~8のアルキレン基が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸から誘導されるものを挙げることができる。前記反応で用いる加水分解酵素

合は、通常、得られるポリマー中に含まれる前記一般式(5)の重合性糖エステル100モル当り、0.05~10モル、好ましくは0.1~4モルの割合である。前記一般式(6)の重合性糖エステルの割合が前記範囲を超えるようになると、得られるポリマーが、硬質のゲル状を示す。このようにして得られるポリマーは、前記一般式(2)の連結構造を有し、高分子量化されたものであり、高められた融解温度及び機械的強度を有する。

【0011】前記一般式(5)及び(6)で表される重合性糖エステルは、下記一般式(14)

【化13】



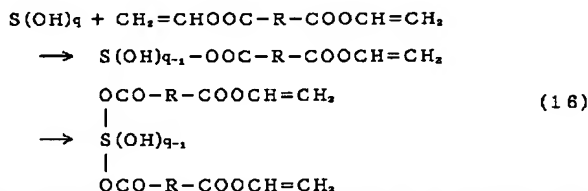
5)

【化15】

としては、従来公知のもの、例えば、ストレプトマイセス属由来のプロテアーゼ、バチルス属由来のプロテアーゼ等の各種プロテアーゼを挙げることができる。酵素は粉末状で用いるのが好ましく、液状の酵素は凍結乾燥で粉末状にした後に用いるのがよい。

【0012】前記の重合性糖エステルを好ましく製造するには、糖化合物と脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルを、反応溶媒中において、酵素の存在下で反応させる。この場合の反応は次式で表わされる。

【化16】



前記反応は、温度30~70℃、好ましくは30~50℃で行われる。反応溶媒としては、反応原料に対して相溶性を示し、反応条件下で液状を示すものであれば任意のものをを用いることができる。このようなものとしては、例えば、ジメチルホルムアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が挙げられる。反応溶媒中の糖化合物の濃度は1~20重量%、好ましくは2~10重量%である。脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルの使用割合は、糖化合物1当量当り1~20当量、好ましくは2~10当量である。また、加水分解酵素の使用割合は、反応溶媒に対して0.1~20重量%、好ましくは0.1~1重量%である。糖化合物に対して脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルが反応する糖化合物の水酸基の位置は、通常、ヘキソピラノース核の6位炭素に結合する水酸基が又はヘキソピラノース核の1位炭素に結合する水酸基である。

【0013】本発明の活性水素発性剤は、前記一般式

(7)で表される繰返し構造単位を有する還元糖を含有

するポリマー又はその分子中に前記一般式(10)で表される連結構造を有する還元糖を含有するポリマーからなる。前記還元糖を含有するポリマーを製造する場合、その重合開始剤としては、レドックス系重合開始剤、特に2価鉄塩と過酸化水素からなるフェントン試薬を使用することができ、好ましくは過酸化水素のみを使用することができる。前記還元糖含有ポリマーにおける還元糖としては、グリコース、フラクトース、マンノース、ガラクトース等の各種単糖の他、マルトース、セロビオース、ラクトース、ラフィノース等の少糖が挙げられる。前記還元糖の分岐(側鎖)を有するポリマーは、生分解性と活性酸素発生機能を有する安全性の高いもので、その活性酸素発生機能は、還元糖自体による活性酸素発生機能よりも大幅に向上したものである。また、このポリマーにおいて、糖とポリマーとの結合は、エステル結合であり、分解後はすみやかに糖は放出されるので活性酸素発生能は低下する。さらに、主鎖が生分解性を有しているポリビニルアルコールであることから、前記ポリマ

一は、生分解性の活性酸素発生剤として、殺菌作用、消臭作用が期待される分野において有利に適用される。

【0014】

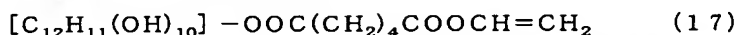
【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0015】参考例1

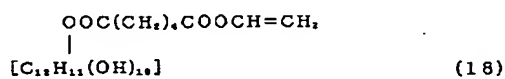
マルトース  $[C_{12}H_{11}(OH)_{11}]$  4.28g 及びアジピン酸ジビニル 19.82g をモレキュラーシーブ (3A) で十分に乾燥させたジメチルホルムアミド (DMF) 50ml に溶解し、ストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属由来のアルカリ性プロテアーゼ (東洋紡製) 250mg を加えて懸濁した。この酵素反応液を、35℃にて130rpmで7日間攪拌した。この酵素反応液中のマルトース濃度を、アミドカラム (東

ソー製、TSK gel Amide-80) にアセトニトリル/水 (75:25) を移動相として流速 1.0ml/min で流し、示差屈折計を検出器とする高速液体クロマトグラフィーにより検出したところ、80%以上のマルトースの変換が認められた。酵素反応液中のDMFをロータリーエバポレーターで除去した後、シリカゲル (メルク製、Kieselgel 60) を充填したカラム (内径: 5.0cm、長さ: 60cm) に負荷し、クロロホルム/メタノール (8:1) の混合溶媒で溶出し、溶出画分をフラクションコレクターで分取し、生成物を分離し、下記式で表される各重合性糖エステルを得た。

【化17】



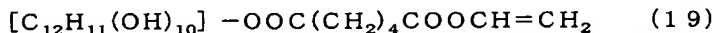
【化18】



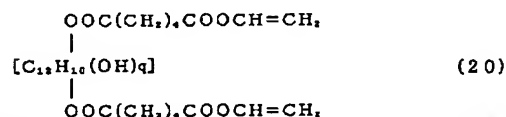
前記式 (17) の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する置換基はマルトースの6'-0-に結合し、一方、前記式 (18) の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する2つの置換基のうち、その1つはマルトースの6'-0-一位に結合し、他の1つはマルトースの6-0-一位に結合していた。

【0016】参考例2 実施例1と同様にスクロース  $[C_{12}H_{11}(OH)_{11}]$  4.28g 及びアジピン酸ジビニル 19.82g をモレキュラーシーブ (3A) で十分に乾燥させたDMF 50ml に溶解し、バチルス・リヘニフォルミス (*Bacillus licheniformis*) 由来のアルカリ性プロテアーゼ (Promega 製) 250mg を加えて懸濁した。以後、実施例1と同様の操作を行った結果、下記式で表される重合性糖エステルを得た。

【化19】



【化20】



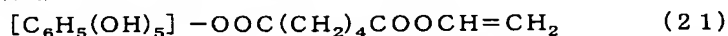
前記式 (19) の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する置換基はスクロースの1'-0-に結合し、一方、前記式 (20) の重合性糖エステルにおいて、糖骨

格に結合する2つの置換基のうち、その1つはスクロースの1'-0-一位に結合し、他の1つはスクロースの6-0-一位に結合していた。

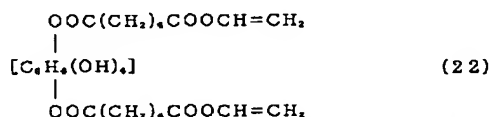
【0017】参考例3

参考例1において、糖化合物としてマルトースの代わりにグルコース  $[C_6H_6(OH)_6]$  を用いた以外は同様にして実験を行い、下記式の重合性糖エステルを得た。

【化21】



【化22】



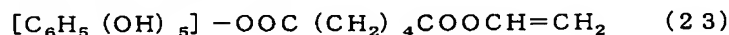
前記式 (21) の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する置換基はグルコースの6-0-一位に結合し、一方、式 (22) の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する2つの置換基のうちの1つは、グルコースの6

-0-一位に結合し、他の1つはグルコースの1-0-一位、2-0-一位、3-0-一位または4-0-一位に結合していた。

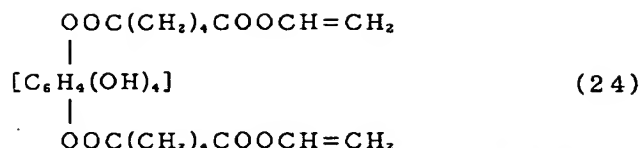
【0018】参考例4

参考例1において、糖化合物としてマルトースの代わりにマンノース  $[C_6H_6(OH)_6]$  を用いた以外は同様にして実験を行い、下記式の重合性糖エステルを得た。

【化23】



【化24】



前記式(23)の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する置換基はマンノースの6-O-位に結合し、一方、式(24)の重合性糖エステルにおいて、糖骨格に結合する2つの置換基のうちの1つは、マンノースの6-O-位に結合し、他の1つはマンノースの1-O-位、2-O-位、3-O-位または4-O-位に結合していた。

#### 【0019】実施例1

前記参考例3で得た重合性糖エステル(6'-O-アジピン酸ビニルグルコース)0.5g及びAIBN(2,2'-アゾイソブチロニトリル)5mgを蒸留したジメチルホルムアミド(DMF)0.5gに溶解し、脱気後封管した。この反応液を、60℃にて24時間反応した。反応液を攪拌下、アセトン中に滴下することにより生成物を得た。この生成物をDMF1mlに溶かし、アセトン中に再び滴下し、生成物を水に溶かし凍結乾燥しポリマー0.4gを得た。ポリマーの平均分子量をGPC分析により測定した。その結果、 $M_w=13600$ 、 $M_n=4100$ 、 $M_w/M_n=3.3$ であることが確認された。融点は90~95℃を示した。

#### 【0020】実施例2

前記参考例4で得た重合性糖エステル(6'-O-アジピン酸ビニルマンノース)0.5g及びAIBN5mgを蒸留したジメチルホルムアミド(DMF)1gに溶解し、脱気後封管した。この反応液を、60℃にて24時間反応した。反応液を攪拌下、アセトン中に滴下することにより生成物を得た。この生成物をDMF1mlに溶かし、アセトン中に再び滴下し、生成物を水に溶かし凍結乾燥しポリマー0.2gを得た。ポリマーの平均分子量をGPC分析により測定した。その結果、 $M_w=5400$ 、 $M_n=3100$ 、 $M_w/M_n=1.74$ であることが確認された。融点は90~98℃を示した。

#### 【0021】実施例3

実施例1において、参考例3で得た式(22)で表される2つのビニル基含有置換基を持つ重合性糖エステルを6'-O-アジピン酸ビニルグルコース100mol当り0.2モルの割合で添加した以外は同様にして実験を行った。この場合に得られたポリマーの平均分子量 $M_w$ は27000であり、 $M_n$ は15000であり、 $M_w/M_n$ は1.8であることが確認された。融点は100~110℃を示した。

#### 【0022】実施例4

実施例2において、参考例4で得た式(24)で表される2つのビニル基含有置換基を持つ重合性糖エステルを6'-O-アジピン酸ビニルマンノース100mol当り

0.2モルの割合で添加した以外は同様にして実験を行った。この場合に得られたポリマーの平均分子量 $M_w$ は23000であり、 $M_n$ は12000であり、 $M_w/M_n$ は1.92であることが確認された。融点は95~105℃を示した。

【0023】なお、前記GPCの分析条件は以下の通りである。

カラム: TOSOH G5000PWXL + G4000PWXL + G2500PWXL

流速: 1ml/min

溶出液: 0.1M NaCl水溶液

温度: 40℃

注入量: 500μg/100μl

検出器: 示差屈折計

#### 【0024】実施例5

マルトース-6-O-ビニルアジペート0.4g及び過酸化水素4μlと硫酸第一鉄0.4mgを蒸留水2gに溶解し、脱気後封管した。この反応液を、25℃にて24時間反応した。反応液を攪拌下、アセトン中に滴下することにより生成物を得た。この生成物を蒸留水1mlに溶かし、アセトン中に再び滴下し、生成物を水に溶かし凍結乾燥しポリマー0.35gを得た。ポリマーの分子量をGPC分析により測定した。その結果、 $M_w=52150$ 、 $M_n=24600$ 、 $M_w/M_n=2.1$ であることが確認された。なお、GPCの分析条件は以下の通りである。

流速: 1ml/min

溶出液: 0.1M NaCl水溶液

温度: 40℃

注入量: 500μg/100μl

検出器: 示差屈折計

#### 【0025】実施例6

α-メチルグルコシド-6-O-ビニルアジペート0.4g及び過酸化水素4μlと硫酸第一鉄0.4mgを蒸留水2gに溶解し、以後、実施例5と同様な操作を行った結果、 $M_w=18300$ 、 $M_n=7970$ 、 $M_w/M_n=2.4$ の分子量を持つポリ(α-メチルグルコシド-6-O-ビニルアジペート)を得た。

#### 【0026】実施例7

グルコース-6-O-ビニルアジペート0.4g及び過酸化水素4μlと硫酸第一鉄0.4mgを蒸留水2gに溶解し、脱気後封管した。以後、実施例5と同様な操作を行った結果、 $M_w=51700$ 、 $M_n=23080$ 、 $M_w/M_n=2.2$ の分子量を持つポリ(グルコース-6-O-ビニルアジペート)を得た。さらに48時間、

反応を行ったところ、グルコースの還元末端が重合に関与して架橋し、ゲル状となった。

【0027】還元糖の分岐を有するポリマーの活性酸素生成能を評価した。活性酸素生成能は還元糖により酸素が一電子還元されたスーパーオキシドをニトロブルーテトラゾリウム (NBT) を用いた方法により測定した。

[C. Beauchamp and I. Fridovich, Anal. Biochem., 44, 276-287 (1971)] すなわち、50mMのNBTを含む0.015Mバッファーに6~28mMの糖含有ポリマーまたは糖類を加えガラスセル内で、25℃で40分間反応し、NBTが生成したスーパーオキシドにより青

色のフォルマザンになることにより、分光光度計で吸光度560nmの増加速度を計時的に測定し、活性酸素生成速度を求めた。

【0028】表1にスーパーオキシド生成速度を示す。グルコース、マルトースは、高分子化することによりその活性酸素生成速度は極めて高くなることを見出された。一方、還元末端を有していないα-メチルグルコシドは高分子化しても活性酸素生成能は変化なく低い値を示した。

【0029】

【表1】

糖類及びポリマー	濃度 (mM)	スーパーオキシド 生成速度 (ABS560nm/min $10^{-3}$ )
グルコース	28	0.025
α-メチルグルコシド	3	0.125
マルトース	6	0.05
ポリ (グリコース -6-ビニルアジベート)	9*	2.3
ポリ (α-メチルグルコシド -6-ビニルアジベート)	14.5*	0.25
ポリ (マルトース -6-ビニルアジベート)	10*	1.65

\* モノマー換算

【0030】

【発明の効果】本発明の糖含有ポリマーは、ポリビニルアルコールに対して、ジカルボン酸からなるスペーサーを介して糖が結合した構造を持つもので、糖としての機能を有する親水性ポリマーである。本発明の糖含有ポリ

マーは生分解性ポリマーとして、包装材料分野や食品分野、医薬分野等において有利に使用される。また、本発明の還元糖含有ポリマーは、活性酸素発生剤として利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 常盤 豊

茨城県つくば市東1丁目1番3 工業技術  
院生命工学工業技術研究所内

(72)発明者 平栗 洋一

茨城県つくば市東1丁目1番3 工業技術  
院生命工学工業技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**